



TITLE:

16.電荷移動錯体アントラセン-トリ
ニトロベンゼン結晶の格子振動ラ
マンスペクトル(学習院大学大学院
自然科学研究科,修士論文アブスト
ラクト(1984年度))

AUTHOR(S):

佐藤, 健一

CITATION:

佐藤, 健一. 16.電荷移動錯体アントラセン-トリニトロベンゼン結晶の格子振動ラマンス
ペクトル(学習院大学大学院自然科学研究科,修士論文アブストラクト(1984年度)). 物性研
究 1985, 44(4): 683-684

ISSUE DATE:

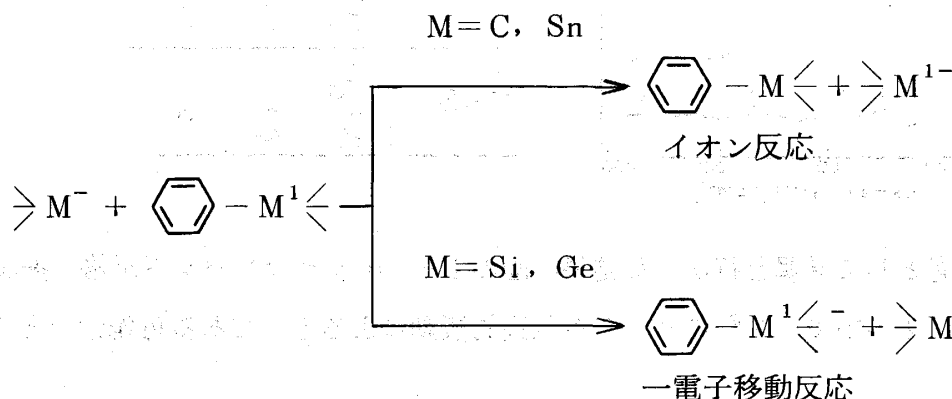
1985-07-20

URL:

<http://hdl.handle.net/2433/91691>

RIGHT:

大まかに分けて、一連の4B族陰イオンの芳香族置換反応の反応機構については、イオン反応と一電子移動反応が報告されている。今回行なった4B族置換芳香族化合物との反応は、以下のように分けられる。



今回の研究により、4B族陰イオンによる芳香族置換反応の反応機構は、芳香族化合物の置換基の種類によるものではなく、むしろ4B族陰イオンの4B族原子によるものであることが示唆される。

釘田 等 日化誌(1985)

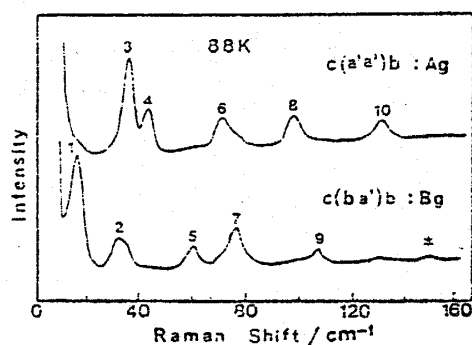
16. 電荷移動錯体アントラセン-トリニトロベンゼン 結晶の格子振動ラマンスペクトル

佐藤 健一

分子性結晶の格子振動領域($\leq 200 \text{ cm}^{-1}$)のラマンスペクトルにおいては、通常、分子の回転的格子振動のみが観測され、並進的格子振動によるラマンバンドは強度が弱いと考えられている。しかしながら、分子間に特徴的な電子的相互作用のある電荷移動錯体結晶においては、並進的振動による結晶の分極率の変化が大きくなり、ラマンバンドとして観測される可能性が考えられる。本研究では、代表的な電荷移動錯体結晶であるアントラセン-トリニトロベンゼン(TNB)錯体結晶の偏光ラマンスペクトルを測定し、この問題を検討した。

88 Kにおける2種の偏光方向による測定結果を図に示し、また、結晶構造の因子群解析から得られるラマン活性な格子振動モード数を表に示す。

各バンドのラマンシフトの温度依存性、重水素、置換したアントラセンを用いた試料による



ラマン活性モード

ラマン活性モード			
		回転	並進
アントラセン	Ag	3	0
	Bg	3	0
TNB	Ag	1	1
	Bg	2	2

測定結果などを参考として帰属を行なった結果、図の1～10のラマンバンドが格子振動によるものと考えられ、その中で“8”のバンドが並進的振動によるものである可能性のあることがわかった。

17. 気体電子線回折実験による分子構造の決定

神 保 秀 之

気体電子線回折装置を用いて SiBr_4 , CH_3NH_2 , $(\text{CH}_3)_3\text{COCH}_3$ の気相における分子構造の決定を行った。また常温で蒸気圧の低い分子の実験を容易にするために高温ノズルの製作を行った。発表では特に *t*-ブチル-メチル-エーテルの構造決定について述べる。

今回試料となった *t*-Bu-Me-エーテルは、マイクロ波分光による研究が広島大の林氏らによって行われ結合角 $\angle \text{COC}$ の値が直線に近いのではないかとという疑問が提出された。そこでこの点を明らかにするのに有効な手段、つまり気体電子線回折法による分子構造の決定を行うことにした。

加速電圧 36 kV (波長にして 0.064 Å) の電子線により、試料の回折写真を撮影した。写真の黒化度をフォトメトリにより測定し、各散乱角に対する電子の全散乱強度を求め、さらに分子散乱強度に直しそれに対する最小二乗法を行い分子の構造パラメータを求めた。解析においては Me 基, *t*-Bu 基の配向性や対称性および $r(\text{C-H})$, $\angle \text{HCH}$ の値を仮定し、独立パラメータとして $r(\text{C-O})$, $r(\text{C-C})$, $\angle \text{COC}$, $\angle \text{CCC}$ および全体のインデックスを可変として最小二乗法を行った。結果として注目していた $\angle \text{COC}$ の値は $119.9^\circ (7)$ となった。これはマイクロ波分光による予想と異なる。この値はジメチルエーテルの $\angle \text{COC}$ の値 $111.8^\circ (2)$ に比べ 8° 近く大きな値で妥当な値と考えられる。